

## Dosage du formol dans la formaline

### Question simple

Expliquer le principe d'un dosage par conductimétrie.

Rappeler la formule liant conductivité et concentrations en quantité de matière des espèces ioniques.

Dans quel cas un titrage conductimétrique peut être adapté ? Doit-on étalonner le conductimètre dans le cas d'un titrage conductimétrique ? Pourquoi ajoute-t-on un volume important d'eau avant le titrage ?

### Question ouverte

La formaline est un produit chimique très actif s'utilise de préférence en combinaison avec la malachite contre la plupart des parasites unicellulaires. La formaline est utilisée principalement dans la fabrication de diverses colles, résines et vernis présents dans la production de contreplaqué, de panneaux agglomérés de fibres ou de particules (mélamine), de meubles et d'autres produits du bois. Bien que plusieurs solutions aqueuses contenant des concentrations différentes de formol (ou méthanal) et d'un stabilisant (généralement l'alcool méthylique ou méthanol) sont disponibles commercialement, la solution la plus répandue est composée de 37 % de formaldéhyde et de 15 % d'alcool méthylique.

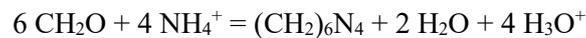
### Document 1 : Le formol (page wikipedia)

Densité de la solution commerciale de formaline : 1,09

Masse molaire du méthanal :  $30,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Document 2 : Réaction de Sørensen

La réaction de Sørensen modélise la transformation quasi-totale entre le formaldéhyde et l'ammonium :



### Document 3 : Données (à 25°C)

$\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

$\text{pK}_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$

$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$

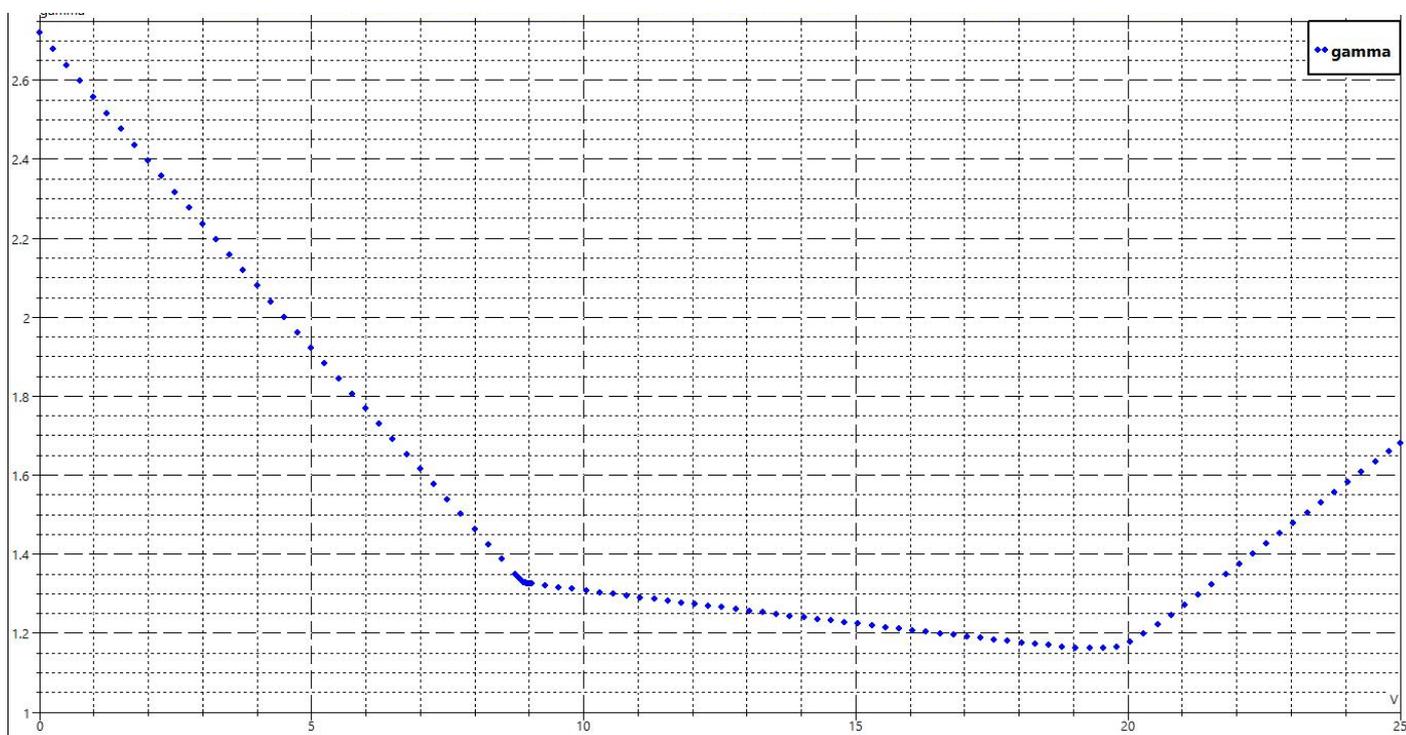
**Proposer une méthode de dosage du formol (ou méthanal) dans une solution commerciale de formaline**

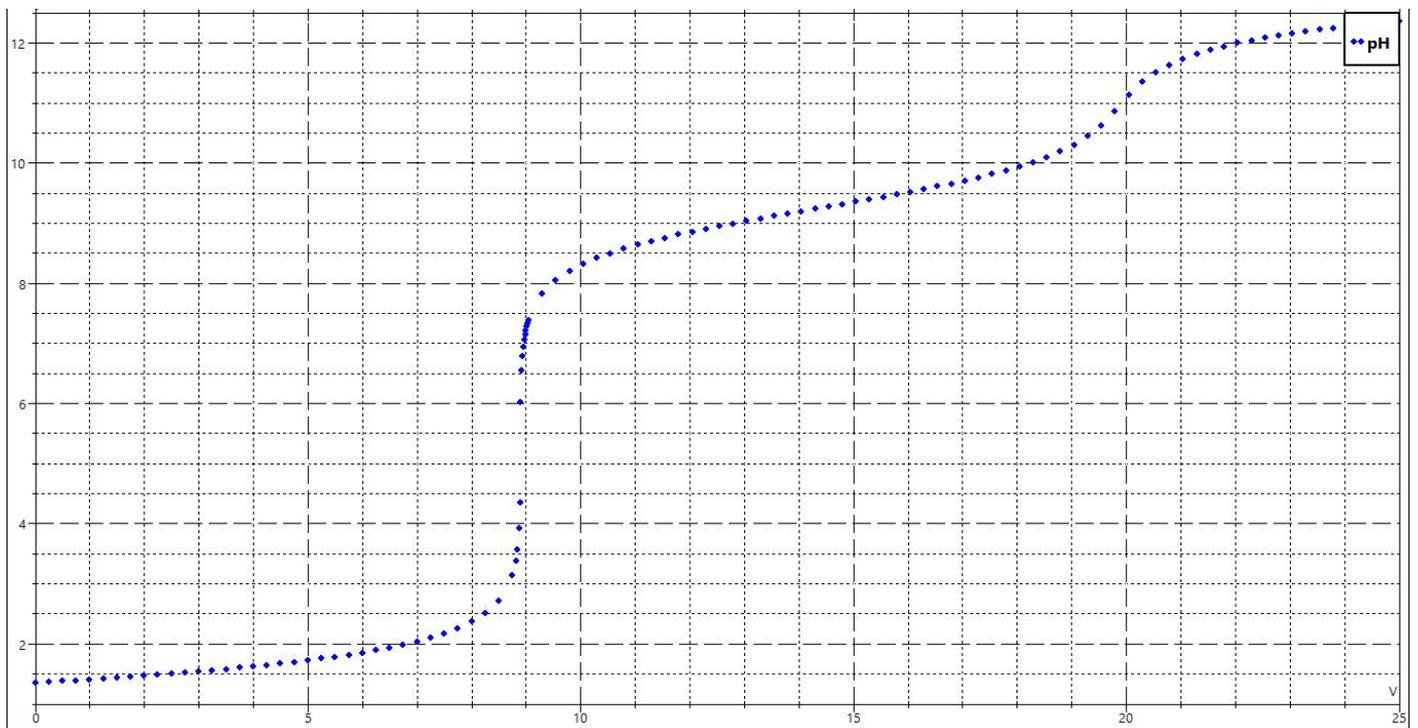
## Documents supplémentaires

### Protocole :

- On prélève  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  de formaline avec une pipette jaugée ( $\pm 0,02 \text{ mL}$ ), que l'on introduit dans une fiole jaugée de  $100 \text{ mL}$  ( $\pm 0,8 \text{ mL}$ ). On complète à  $100 \text{ mL}$  avec de l'eau distillée. On obtient une solution S.
- On prélève  $V = 10,0 \text{ mL}$  de la solution S avec une pipette jaugée ( $\pm 0,02 \text{ mL}$ ). On ajoute  $V_1 = 100 \text{ mL}$ , mesuré avec une fiole jaugée de  $100 \text{ mL}$  ( $\pm 0,8 \text{ mL}$ ), d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ) à une concentration en quantité de matière égale à  $C_1 = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Compléter à  $200 \text{ mL}$  en ajoutant de l'eau distillée. On obtient une solution S'.
- On réalise le titrage de la solution S' par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à une concentration en quantité de matière égale à  $C_B = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Le titrage est suivi par pH-métrie et par conductimétrie

### Courbes de titrage obtenues :





**Question 1 : Interpréter l'allure des deux courbes de titrage**

**Question 2 : Exploiter les courbes de titrage pour déterminer le % en masse de formol dans la formaline**

**Question 3 : Estimation de l'incertitude sur le % en masse de formol dans la formaline**

Compléter les lignes 24 à 28 du programme suivant permettant de calculer l'incertitude sur la valeur trouvée de % de formol dans la formaline. On indique que la commande `numpy.random.uniform(a,b)` renvoie une réalisation (sous la forme d'un nombre de type float) d'une variable aléatoire suivant une loi uniforme sur l'intervalle  $[a,b]$

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 densite = 1.09
5 rho = 1 #masse volumique de l'eau en g/mL
6 M = 30 #masse molaire du méthanal en g/mol
7
8 Vfiole = 100 #volume de la fiole jaugée en mL
9 V0 = 10 # volume de formaline prélevée en mL
10 VS = 10 # volume de solution S titrée
11 CB = 1.0 #concentration d'ions hydroxydes en mol/L
12 Ve1 = 8.9 #volume de la première équivalence en mL lu à +/- 0.05 mL
13
14 #calcul de la masse en g de 10mL de la solution commerciale de formaline
15 m0 = densite * rho * V0
16
17 #calcul de l'incertitude sur le % de formol dans la formaline
18
19 N=100000
20
21 P = []
22
23 for k in range(N) :
24
25
26
27
28     P.append(
29         )
30 uP = np.std(P,ddof=1)
31
32 print(uP)

```

## Correction

### Question ouverte :

Introduire une quantité connue d'ions  $\text{NH}_4^+$  en excès dans la formaline

La quantité de méthanal peut alors être obtenue soit à partir de la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  formé ( $n_{\text{formol}} = \frac{2}{3} \times n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ), soit à partir de la quantité d'excès d'ions  $\text{NH}_4^+$  ( $n_{\text{formol}} = \frac{3}{2} \times n_{\text{NH}_4^+} = \frac{3}{2} \times (n_{\text{NH}_4^+,0} - n_{\text{NH}_4^+,\text{excès}})$ )

Les quantités d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  formé et d'excès de  $\text{NH}_4^+$  peuvent être obtenues en titrant la solution avec de la soude ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ).

Les réactions supports du titrage sont :



Les deux transformations sont quasi-totales ( $K^0 > 10^4$ ) et successives ( $K_1^0 / K_2^0 > 10^4$  : (1) suivie de (2))

### Question supplémentaire 1 :

Titration conductimétrique : bilan des ions présents sur les différentes parties du titrage / conclusion sur l'évolution de la conductivité observée

Titration pH-métrique : sauts de pH : présence et nombre de sauts

### Question supplémentaire 2 :

#### Quantité de formol dans 10 mL de solution S :

Le premier volume équivalent peut être lu sur les deux courbes, le deuxième sera lu avec précision sur la courbe de titration conductimétrique. Le volume d'eau ajouté permet d'avoir un volume total variant de moins de 10% et ainsi d'obtenir des segments de droite sur la courbe de titration conductimétrique.

On lit :  $V_{e1} = 8,9 \text{ mL}$   $V_{e2} = 20,0 \text{ mL}$

$$\text{Méthode 1 : } n_{\text{formol}} = \frac{3}{2} \times n_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{3}{2} \times C_B \times V_{e1} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

#### Méthode 2 :

$$\text{Quantité initiale d'ions ammonium : } n_{\text{NH}_4^+,0} = C_1 \times V_1 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Quantité d'ions ammonium titrée : } n_{\text{NH}_4^+,\text{excès}} = n_{\text{NH}_4^+,\text{titré}} = C_B \times (V_{e2} - V_{e1}) = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Quantité d'ions ammonium ayant réagi avec le formol : } n_{\text{NH}_4^+} = n_{\text{NH}_4^+,0} - n_{\text{NH}_4^+,\text{excès}} = 8,9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{formol}} = \frac{3}{2} \times n_{\text{NH}_4^+} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

#### Quantité de formol dans 10 mL de la solution commerciale de formaline :

$$n_{\text{formol},0} = 10 \times n_{\text{formol}} = 1,3 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

#### % de formol dans la solution commerciale de formaline

$$m_{\text{formol},0} = n_{\text{formol},0} \times M(\text{formol}) = 1,3 \times 10^{-1} \times 30,0 = 4,0 \text{ g}$$

$$m_{\text{formaline}} = d_{\text{formaline}} \times \rho_{\text{eau}} \times V_0 = 1,09 \times 1 \times 10 = 10,9 \text{ g}$$

$$\% \text{ de formol dans la formaline : } \% \text{formol} = \frac{4,0}{10,9} = 37 \% \quad \text{valeur en accord avec la valeur expérimentale}$$

$$\text{(ou en combinant les équations précédentes : } \% \text{formol} = \frac{10 \times \frac{3}{2} \times C_B \times V_{e1} \times M(\text{formol})}{d_{\text{formaline}} \times \rho_{\text{eau}} \times V_0})$$

### Question supplémentaire 3 :

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 densite = 1.09
5 rho = 1.    #masse volumique de l'eau en g/mL
6 M = 30.0   #masse molaire du méthanal en g/mol
7
8 Vfiolle = 100. #volume de la fiole jaugée en mL
9 V0 = 10.    # volume de formaline prélevée en mL
10 VS = 10.   # volume de solution S titrée
11 CB = 1.0   #concentration d'ions hydroxydes en mol/L
12 Ve1 = 8.9  #volume de la première équivalence en mL lu à +/- 0.05 mL
13
14 #calcul de la masse en g de 10mL de la solution commerciale de formaline
15 m0 = densite * rho * V0
16
17 #calcul de l'incertitude sur le % de formol dans la formaline
18 N=100000
19
20 P = []
21
22 for k in range(N) :
23     Vfiolle_sim=np.random.uniform(Vfiolle-0.8,Vfiolle+0.8)
24     VS_sim=np.random.uniform(VS-0.02,VS+0.02)
25     V0_sim=np.random.uniform(V0-0.02,V0+0.02)
26     Ve1_sim=np.random.uniform(Ve1-0.05, Ve1+0.05)
27     P.append(100*Vfiolle_sim/VS_sim*3/2*CB*Ve1_sim*10**-3*M/m0)
28
29 uP = np.std(P,ddof=1)
30
31 print(uP)
```